(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平11－245295

(43)公開日　平成11年(1999)９月14日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ	
Ｂ２９Ｃ　59/04		Ｂ２９Ｃ　59/04	Ｃ
Ｃ０８Ｊ　5/18	ＣＦＤ	Ｃ０８Ｊ　5/18	ＣＦＤ
Ｃ０８Ｌ　67/02		Ｃ０８Ｌ　67/02	
83/04		83/04	
Ｆ２１Ｖ　3/04		Ｆ２１Ｖ　3/04	Ａ

審査請求　未請求　請求項の数８　ＯＬ　（全 ６ 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10－51851

(22)出願日　平成10年(1998)３月４日

(71)出願人　000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目５番２号

(72)発明者　木村　寿
三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社四日市事業所内

(72)発明者　神戸　紀郎
三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社四日市事業所内

(72)発明者　池山　孝一
三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社四日市事業所内

(74)代理人　弁理士　長谷川　暁司

(54)【発明の名称】　ポリエステル樹脂シート及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】　表面にエンボス模様が付されたポリエステル樹脂シートであって、光拡散性に優れると共に、熱成形後のエンボス模様の消失が少ないポリエステル樹脂シート及びその製造方法を提供する。

【解決手段】　ポリエステル樹脂に白色微粒子が配合された樹脂組成物からなり、実質的に非晶状態の未配向シートであって、少なくとも一方の表面にエンボス模様が付されていると共に、該表面の光沢度が６０％以下で、且つ、１２０℃で２０秒間の熱処理後の該表面の光沢度が７０％以下であるポリエステル樹脂シート、及び、ポリエステル樹脂に白色微粒子が配合された樹脂組成物からなり、実質的に非晶状態の未配向シートを、少なくとも一方をエンボスロールとした一対のロール間に挟持すると共に、該エンボスロールの表面温度を１１０～１７０℃の範囲として、シートの少なくとも一方の表面にエンボス模様を付すポリエステル樹脂シートの製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　ポリエステル樹脂に白色微粒子が配合された樹脂組成物からなり、実質的に非晶状態の未配向シートであって、少なくとも一方の表面にエンボス模様が付されていると共に、該表面の光沢度が６０％以下で、且つ、１２０℃で２０秒間の熱処理後の該表面の光沢度が７０％以下であることを特徴とするポリエステル樹脂シート。

【請求項２】　全光線透過率が４０％以上である請求項１に記載のポリエステル樹脂シート。

【請求項３】　ヘーズが７０％以上である請求項１又は２に記載のポリエステル樹脂シート。

【請求項４】　ポリエステル樹脂の主たる構成繰り返し単位がエチレンテレフタレートである請求項１乃至３のいずれかに記載のポリエステル樹脂シート。

【請求項５】　ポリエステル樹脂が実質的に非晶性樹脂である請求項１乃至４のいずれかに記載のポリエステル樹脂シート。

【請求項６】　樹脂組成物中の白色微粒子がシリコーン樹脂である請求項１乃至５のいずれかに記載のポリエステル樹脂シート。

【請求項７】　樹脂組成物中の白色微粒子の配合割合が０．１～２０重量％である請求項１乃至６のいずれかに記載のポリエステル樹脂シート。

【請求項８】　ポリエステル樹脂に白色微粒子が配合された樹脂組成物からなり、実質的に非晶状態の未配向シートを、少なくとも一方をエンボスロールとした一対のロール間に挟持すると共に、該エンボスロールの表面温度を１１０～１７０℃の範囲として、シートの少なくとも一方の表面にエンボス模様を付すことを特徴とするポリエステル樹脂シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル樹脂シート及びその製造方法に関し、更に詳しくは、表面にエンボス模様が付され、光拡散性に優れると共に、熱成形後のエンボス模様の消失が少なく、防眩性の優れた熱成形体として、例えば、照明カバー、各種装飾やディスプレイ用資材として好適なポリエステル樹脂シート及びその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】従来より、ポリエチレンテレフタレート樹脂に代表されるポリエステル樹脂は、優れた機械的性質および化学的特性に加え、その優れた透明性、気体遮断性、安全衛生性等の面から注目され、押出成形されてフィルムやシート等として各種用途において著しい伸びを示している。そして、そのフィルムは、通常、押出機からシート状に押し出した結晶状態としたシートを、一軸又は二軸に延伸して配向させることにより製造されており、一方、シートは、通常、その後の熱成形等を容易

2

とするために、押出機からシート状に押し出した後に急冷して実質的に非晶状態の未配向シートとして製造されている。

【０００３】所で、この非晶状態の未配向シートについて、本発明者等は、基材ポリエステル樹脂に白色微粒子を配合することによって光拡散性を付与し、照明カバー等として有用な防眩性シートを提案した（特願平８－２０３６８１号、特願平９－７４０２５号）。更に、本発明者等は、光拡散性の更なる向上を目的として、シート表面にエンボス模様を付す方法について検討した結果、付されたエンボス模様が熱成形時に消失し、熱成形体としては光拡散性、防眩性の向上が認められないという問題に直面した。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の熱成形時のエンボス模様の消失の問題をも解決することを目的としてなされたもので、従って、本発明は、表面にエンボス模様が付されたポリエステル樹脂シートであって、光拡散性に優れると共に、熱成形後のエンボス模様の消失が少ないポリエステル樹脂シート及びその製造方法を提供することを目的とする。

【０００５】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリエステル樹脂シートの表面にエンボス模様を付すときの樹脂の温度が重要であることをつきとめ本発明を完成したもので、即ち、本発明は、ポリエステル樹脂に白色微粒子が配合された樹脂組成物からなり、実質的に非晶状態の未配向シートであって、少なくとも一方の表面にエンボス模様が付されていると共に、該表面の光沢度が６０％以下で、且つ、１２０℃で２０秒間の熱処理後の該表面の光沢度が７０％以下であるポリエステル樹脂シート、及び、ポリエステル樹脂に白色微粒子が配合された樹脂組成物からなり、実質的に非晶状態の未配向シートを、少なくとも一方をエンボスロールとした一対のロール間に挟持すると共に、該エンボスロールの表面温度を１１０～１７０℃の範囲として、シートの少なくとも一方の表面にエンボス模様を付すポリエステル樹脂シートの製造方法、を要旨とする。

【０００６】

【発明の実施の形態】本発明において、樹脂組成物を構成するポリエステル樹脂としては、経済性及びリサイクル性等の面から、テレフタル酸又はそのアルキル（炭素数１～４程度）エステルを主成分とするジカルボン酸単位とエチレングリコールを主成分とするジオール単位との重縮合体、即ち、主たる構成繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるものが好ましい。中で、全ジカルボン酸単位に対するテレフタル酸単位の割合が８０モル％以上、更には９０モル％以上、特には９５モル％以上であるのが好ましく、又、全ジオール単位に対するエチ

レングリコール単位の割合が５０モル％以上、更には６０モル％以上、特には６５モル％以上であるのが好ましい。

【０００７】尚、共重合成分として、テレフタル酸及びそのアルキルエステル以外のジカルボン酸単位としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、４，４’－ジフェノキシエタンジカルボン酸、４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸、４，４’－ジフェニルスルホンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸の一種又は二種が、又、エチレングリコール以外のジオール単位としては、例えば、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール等の脂肪族ジオール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４’－β－ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－β－ヒドロキシエトキシフェニル）スルホン酸等の芳香族ジオール等の一種又は二種以上が、それぞれ用いられる。又、例えば、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－β－ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、並びに、ステアリン酸、安息香酸、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール等の単官能成分、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメタノールエタン、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能成分等が少量共重合されていてもよい。

【０００８】本発明において、前記ポリエステル樹脂の中で特に好ましいのは、主たる構成繰り返し単位がエチレンテレフタレートであって、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、ジエチレングリコール、又は１，４－シクロヘキサンジメタノールの少なくとも一種を共重合成分とした共重合ポリエステル樹脂であり、その中でも、シート成形性、エンボス加工性、及び耐衝撃性等の機械的特性等の面から、実質的に非晶性であるものが最も好ましい。尚、シートの色調や熱安定性等の面から、重縮合時の触媒に由来して含有される金属元素としてはアンチモンやゲルマニウムであるものが好ましい。

【０００９】又、樹脂組成物を構成する白色微粒子としては、シリコーン樹脂等の有機微粒子、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、シリカ等の無機微粒子等が挙げられ、中で、シリコーン樹脂、硫酸バリウムが好ましい。これらの平均粒子径は、シートの光拡散性、光線透過率等の面から、一次粒子径で０．５～５μｍ、更には１～４μｍであるのが好ましい。又、樹脂組成物中のこの白色微粒子の配合割合は、０．１～２０重量％、更には０．５～１５重量％、特には１～１０重量％であるのが好ましい。前記範囲未満では、シートの光拡散性が劣る傾向となり、又、前記範囲超過では、シートの光線透過率、及び成形性や耐衝撃性等が低下する傾向となる。

【００１０】尚、本発明におけるポリエステル樹脂組成物には、例えば、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等の他の樹脂が、本発明の効果を損なわない範囲で配合されていてもよく、その場合の配合量は２０重量％以下とする。又、本発明におけるポリエステル樹脂組成物には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、難燃剤、着色剤、蛍光剤等の通常の樹脂組成物に用いられる添加剤が添加されていてもよい。

【００１１】本発明のポリエステル樹脂シートは、前記ポリエステル樹脂組成物からなる実質的に非晶状態の未配向シートである必要があり、結晶状態であっては、シートの光拡散性等の光学的性質、及び成形性や耐衝撃性等が劣るものとなり、又、配向しているものであっても、シートの成形性等が劣るものとなる。

【００１２】ここで、実質的に非晶状態の未配向シートは、常法により、例えば、前記ポリエステル樹脂に前記白色微粒子を１０～５０重量％程度の高濃度に含有させたマスターバッチを、白色微粒子が所望の配合割合となるように前記ポリエステル樹脂で希釈して押出機に供給し溶融混練して樹脂組成物となし、該樹脂組成物を押出機より樹脂温度２５０～３２０℃でシート状に押し出した後、表面温度０～８０℃、好ましくは１０～５０℃のキャスティングロール上で、シートをタッチロールでキャスティングロール上に密着させながら急冷固化させることにより製造することができる。

【００１３】尚、本発明において、前述の「実質的に非晶状態の未延伸シート」とは、前述の如き方法で急冷固化された後に熱履歴及び／又は延伸履歴を受けていない状態を言い、例えば、シートの密度が、原料ポリエステル樹脂の非晶密度及びその他原料の密度とから算出される理論非晶密度と実質的に同等であることにより確認することができる。

【００１４】本発明において、前記ポリエステル樹脂組成物からなる実質的に非晶状態、未配向の前記シートにおけるポリエステル樹脂組成物の極限粘度は、試料０．２５ｇをフェノール／１，１，２，２－テトラクロロエタン（重量比１／１）の混合溶媒２５ｇに溶解し、３０℃で測定した極限粘度が、０．６０ｄｌ／ｇ以上、更には０．６３ｄｌ／ｇ以上、特には０．６５ｄｌ／ｇ以上であるのが好ましく、通常、０．９０ｄｌ／ｇ以下であ

る。

【００１５】更に、本発明のポリエステル樹脂シートは、少なくとも一方の表面にエンボス模様が付されていると共に、該表面の光沢度が６０％以下、好ましくは４０％以下、更に好ましくは３０％以下、特に好ましくは２０％以下で、且つ、１２０℃で２０秒間の熱処理後の該表面の光沢度が７０％以下、好ましくは５０％以下、更に好ましくは４０％以下、特に好ましくは３０％以下であるものであり、エンボス模様面の光沢度が前記範囲超過では、熱成形後のエンボス模様が消失し、光拡散性、防眩性の優れた熱成形体が得られないこととなる。

【００１６】本発明の前記光沢度を有するポリエステル樹脂シートは、実質的に非晶状態、未配向の前記シートを、少なくとも一方をエンボスロールとした一対のロール間に挟持すると共に、該エンボスロールの表面温度を１１０～１７０℃の範囲として、シートの少なくとも一方の表面にエンボス模様を付すことにより製造することができる。ここで、エンボスロールの表面温度が前記範囲未満では、熱成形体としたときにエンボス模様が消失してしまうようなシートしか得られず、又、前記範囲超過では、シートにエンボス模様を付すこと自体が困難となる。

【００１７】前記エンボス加工は、従来公知の方法に準じて、前記押出シート製造時にキャスティングロール又はタッチロールにエンボス加工を施したロールを用いて押出時の余熱を利用して行ってもよく、又、エンボスロールを設置したエンボス加工工程を独立に設けて、前記押出シート製造に連続させてインラインで行ってもよく、前記押出シートを一旦巻き取った後、巻き戻してオフラインで行ってもよい。

【００１８】又、エンボスロールは、好ましくは、表面にハードクロムメッキが施され、その表面粗さを０．５～５Ｓの凹凸形状としたものが用いられ、又、その表面温度を、ロール内部に温調オイル等を循環させることにより、１１０～１７０℃、好ましくは１２０～１６０℃、更に好ましくは１２５～１５０℃の範囲とし、このロール温度とエンボス加工終了時のシート温度とを略一致させることが好ましい。又、エンボス加工時のシートとエンボスロールとの接触時間は、１０～４０秒、更には１３～３５秒、特には１５～３０秒とするのが好ましい。

【００１９】又、本発明のポリエステル樹脂シートは、全光線透過率が４０％以上、更には４５％以上、特には５０％以上であるのが好ましく、更に、ヘーズが７０％以上、更には８０％以上、特には８５％以上であるのが好ましい。尚、ここで、全光線透過率、及びヘーズは、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に規定される方法での測定値である。

【００２０】本発明のポリエステル樹脂シートの厚みは、光線透過率等の光学的性質や耐衝撃性等の機械的性質等の面から、通常、０．１～５ｍｍ、更には０．２～３ｍｍ、特には０．３～２ｍｍであるのが好ましい。

【００２１】本発明のポリエステル樹脂シートは、単層で、又、例えば、各種機能を付与したポリエステル樹脂又はアクリル樹脂等の他樹脂との二層積層体、或いは、これら樹脂を中間層としてその両表面層に本発明のポリエステル樹脂シートを用いた三層又はそれ以上の多層積層体として、真空成形法、圧空成形法等によって熱成形され、例えば、照明カバー、各種装飾やディスプレイ用資材として好適に用いられる。

【００２２】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例１

ポリエステル樹脂として、エチレンテレフタレート単位が構成繰り返し単位の１００％を占める（尚、重合時に副生するジエチレングリコールもエチレングリコールとしてカウント。）ポリエチレンテレフタレート樹脂（極限粘度０．７１ｄｌ／ｇ、三菱化学社製、「ＧＳ４００」）を用い、白色微粒子として、球状シリコーン樹脂（平均粒子径２μｍ、東芝シリコーン社製、「トスパール１２０」）を用いて、ポリエステル樹脂にシリコーン樹脂を２０重量％含有させたマスターバッチを、シリコーン樹脂の配合割合が１．５重量％となるようポリエステル樹脂で希釈した。

【００２３】中間層用として、前記マスターバッチ及び樹脂を、１ｍｍＨｇの減圧系に接続された３箇所のベントポートを有する径４０ｍｍの二軸押出機に供給し、一方、両表面層用として、前記マスターバッチ及び樹脂を、１ｍｍＨｇの減圧系に接続された２箇所のベントポートを有する径３０ｍｍの二軸押出機に供給して溶融混練して樹脂組成物となした後、それぞれをＴダイを備えた共押出成形機に供給して、二種三層の多層シート状に共押出しし、３０℃に設定されたキャスティングロール上で急冷することにより、中間層の厚み０．８ｍｍ、表面層の各厚み０．１ｍｍ、全体厚み１ｍｍの実質的に非晶状態の未配向三層積層シートを成形した。尚、この三層積層シートの表面の光沢度は９８％、光線透過率は６０％、ヘーズは９２％であった。

【００２４】引き続いて、得られた三層積層シートを、径３００ｍｍで８０℃に温調された予熱ロールと、同径で表面に表面粗さ２Ｓのハードクロムメッキが施され１１０℃に温調されたエンボスロールと、同径で７０℃に温調されたタッチロールとが縦設され周速度１．４ｍ／分で回転する各ロール間に挟持して、予熱及びエンボス加工することにより、一方の表面にエンボス模様が付されたポリエステル樹脂シートを製造した。この際のシートのエンボスロールとの接触時間は約２０秒であった。得られたエンボス模様が付されたポリエステル樹脂シー

トについて、光沢度、熱処理後のエンボス模様の消失状態と光沢度、光線透過率、及びヘーズを以下に示す方法で測定、評価し、結果を表１に示した。

【００２５】光沢度

シートから切り出した５ｃｍ×５ｃｍの試料について、堀場製作所製光沢度計を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準拠して６０度鏡面光沢度を測定した。

熱処理後のエンボス模様の消失状態

シートから切り出した５ｃｍ×５ｃｍの試料を、空気雰囲気で１２０℃に設定したポリマー用自動オーブン（ＤＲ．ＳＴＡＰＦＥＲ社製、「メトラスタットＩＲ４００」）内に２０秒間放置して熱処理した後、エンボス模様の消失状態を目視観察し、以下の基準で評価した。

○；消失は殆ど認められず。

△；消失はないが、熱処理前に比してエンボス模様が潰れている。

×；消失が著しい。

【００２６】熱処理後の光沢度

前記と同じ方法で熱処理した試料について、光沢度を前記と同じ方法で測定した。

光線透過率

シートから切り出した５ｃｍ×５ｃｍの試料の厚み方向について、スガ試験機製ヘーズメーターを用いて、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準拠して測定した。

ヘーズ

シートから切り出した５ｃｍ×５ｃｍの試料の厚み方向について、スガ試験機製ヘーズメーターを用いて、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準拠して測定した。

【００２７】実施例２～４、比較例１～２

エンボスロールの表面温度を表１に示すように変更した外は、実施例１と同様にしてエンボス模様が付されたポ＊リエステル樹脂シートを製造し、得られたシートについて、光沢度、熱処理後のエンボス模様の消失状態と光沢度、光線透過率、及びヘーズを測定、評価し、結果を表１に示した。

【００２８】実施例５

両表面層用のポリエステル樹脂として、ジカルボン酸単位がテレフタル酸１００モル％、ジオール単位がエチレングリコール７０モル％（尚、重合時に副生するジエチレングリコールも含む。）、１，４－シクロヘキサンジメタノール３０モル％であり、エチレンテレフタレート単位が構成繰り返し単位の７０モル％を占める非晶性のポリエチレンテレフタレート共重合体樹脂（極限粘度０．８２ｄｌ／ｇ、イーストマンケミカル社製、「ＰＥＴＧ」）を用い、エンボスロールの表面温度を表１に示すように変更した外は、実施例１と同様にしてエンボス模様が付されたポリエステル樹脂シートを製造し、得られたシートについて、光沢度、熱処理後のエンボス模様の消失状態と光沢度、光線透過率、及びヘーズを測定、評価し、結果を表１に示した。

【００２９】実施例６

中間層用及び両表面層用のポリエステル樹脂として、実施例５にて用いたと同じ非晶性のポリエチレンテレフタレート共重合体樹脂を用い、エンボスロールの表面温度を表１に示すように変更した外は、実施例１と同様にしてエンボス模様が付されたポリエステル樹脂シートを製造し、得られたシートについて、光沢度、熱処理後のエンボス模様の消失状態と光沢度、光線透過率、及びヘーズを測定、評価し、結果を表１に示した。

【００３０】

【表１】

表１

	エンボスロール温度（℃）	光沢度（%）	熱処理後のエンボス模様	熱処理後の光沢度（%）	光線透過率（%）	ヘーズ（%）
実施例１	１１０	５４	○	６８	５０	９３
実施例２	１２０	４８	○	５６	４８	９３
実施例３	１４０	３０	○	３１	４５	９３
実施例４	１６０	１０	○	１１	４１	９４
実施例５	１６０	１１	○	１３	４５	９３
実施例６	１６０	１０	○	１０	４７	９３
比較例１	１００	６２	×	９３	５１	９２
比較例２	１７５	—＊	—＊	—＊	—＊	—＊

＊ エンボスロールに付着してサンプル得られず、評価不可。

【００３１】

【発明の効果】本発明によれば、表面にエンボス模様が付されたポリエステル樹脂シートであって、光拡散性に優れると共に、熱成形後のエンボス模様の消失が少ないポリエステル樹脂シート及びその製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ
// Ｂ２９Ｋ　67:00		
Ｂ２９Ｌ　7:00		